SÉRIE A N° 3709
N° D'ORDRE :
4560

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Bertrand BLOCH

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude de l'acide alginique et de certains de ses dérivés

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

8 NOV 1961

Soutenues le devant la Commission d'examen.

MM. CHAMPETIER — Président.
SOUCHAY, WILLEMART — Examinateurs.

SÉRIE A N° 3709
N° D'ORDRE :
4560

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Bertrand BLOCH

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude de l'acide alginique et de certains de ses dérivés

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le devant la Commission d'examen.

MM. CHAMPETIER — Président.

SOUCHAY, WILLEMART — Examinateurs.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen ..... J. PERES

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure
DE BROGLIE	T	Théories physiques
PRENANT	T	Anatomie et histol. comparées
PERES	T	Mécanique des fluides et applications
BOURCART	T	Géogr. physique et Géol. dynamique
PLANTEFOL	T	Botanique
GRASSE	T	Evolution des êtres organisés
PREVOST	T	Chimie organique
BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la Géométrie
CHAUDRON	T	Chimie appliquée
WYART	T	Minéralogie
TEISSIER	T	Zoologie
MANGENOT	T	Biologie végétale
P. AUGER	T	Physique quantique et relativité
MONNIER	T	Physiologie générale
PIVETEAU	T	Paléontologie
ROCARD	T	Physique (E.N.S.)
H. CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.)
LAFFITTE	T	Chimie Générale
FAVARD	T	Géométrie supérieure
COULOMB	T	Physique du Globe
Mlle COUSIN	T	Biologie animale (S.P.C.N.)
CHRETIEN	T	Chimie minérale
P. DRACH	T	Zoologie
KASTLER	T	Physique (E.N.S.)
EPHRUSSI	T	Génétique
WURMSER	T	Biologie physicochimique
RIVIERE	T	Géologie (SPCN) Orsay
GAUTHERET	T	Biol. Végétale (PCB)
LUCAS	T	Recherches Physiques
A. THOMAS	T	Biol. cellulaire
ARNULF	T	Optique appliquée
M. MORAND	T	Enseignement de Physique
SOLEILLET	T	Physique (P.C.B.)
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides
DANJON	T	Astronomie
PETIT	T	Biologie maritime
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique
GALLIEN	T	Embryologie
EICHHORN	T	Biologie végétale (S.P.C.N.)
DE CUGNAC	T	Biologie végétale (S.P.C.N.)
Mlle CAUCHOIS	T	Chimie Physique
THELLIER	T	Physique du Globe
L'HERITIER	T	Génétique
GRIVET	T	Radioélectricité
PONCIN	T	Mécanique générale
DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres
QUELET	T	Chimie organique
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée
CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire
CUVILLIER	T	Micropaléontologie
JUNG	T	Pétrographie
TRILLAT	T	Microscopie et diffract. électronique
WIEMANN	T	Chimie organique et structurale
JACQUINOT	T	Spectroscopie et physique céleste
VASSY	T	Physique de l'atmosphère
DESTOUCHES	T	Théories physiques
PRUVOST	T	Géologie
AMIEL	T	Chimie générale
HOCART	T	Minéralogie
J.P. MATHIEU	T	Physique (Orsay)
COUTEAUX	T	Biol. animale (PCB)
MAY	T	Zoologie (Orsay)
CHOQUET	T	Théor. des fonctions et Topologie
FELDMANN	T	Biol. végétale marine
GUINIER	T	Physique des Solides
JOST	T	Physiologie comparée
FORTET	T	Calcul des prob. et physique mathématique
SCHWARTZ	T	Calc. diff. et Intégr.
CHOUARD	T	Physiologie végétale
MALAVARD	T	Aviation
BRELOT	T	Calcul différentiel
NORMANT	T	Synthèse organique
BENARD	T	Chimie minérale
BUVAT	T	Botanique (E.N.S.)
DUGUE	T	Statistiques mathém.
SOULAIRAC	T	Psychophysiologie
ULRICH	T	Physiologie végétale
MARECHAL	T	Optique théorique et appliquée
KIRRMANN	T	Théories chimiques
CHADEFAUD	T	Botanique
Mlle LE BRETON	T	Physiol. générale
SALEM	T	Mathématiques générales
LELONG	T	Mathématiques générales
DEVILLERS	T	Anatomie et Histol. comparées
EHRESMANN	T	Topologie algébrique
FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.)
GLANGEAUD	T	Géogr. physique et Géologie dynamique
GODEMENT	T	Mathématiques (MGP)
PISOT	T	Techniques mathem. de la Physique
ROCH	T	Géologie
SCHATZMANN	T	Astrophysique
TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique
ZAMANSKY	T	Mathématiques générales
LENNUIER	T	Physique (M.G.P.)
RIZET		Génétique
ROUTHIER	T	Géologie appliquée
Mme TONNELAT	T	Relativité
DIXMIER	T	Mathématiques (MPC)
SOUCHAY	T	Chimie générale
AIGRAIN	T	Electrotechn. générale
BRUSSET		Chimie minérale
M. LEVY	T	Physique théorique des hautes énergies
Mme CHAIX		Chimie biologique
Mme HUREL-PY		Biol. vég. (P.C.B.)
PIAUX		Chimie (M.P.C.)
BRUN	T	Mécanique exper. des Fluides
LEDERER	T	Chimie biologique
Mme DUBREIL	T	Mathématiques
Mme LELONG	T	Mathem. (E.N.S.)
BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.)
COTTE	T	Physique (Orsay)
DUBOIS J.E.	T	Chimie organique
LAMOTTE		Zoologie (E.N.S.)
MICHEL André	T	Chimie (S.P.C.N.)
OLMER	T	Energétique Gle
ROUAULT	T	Physique générale
GAUTHIER	T	Mécanique appliquée
BARCHEWITZ	T	Chimie Physique
BROSSEL	T	Physique atomique
BUSER		Physiologie comparée
CAMUS		Physiol. Vég. (3e Cycle)
CASTAING		Physique générale
CURIEN		Minéralogie et cristallographie
MOYSE	T	Physiol. Vég. (Orsay)
PANNETIER		Chimie (S.P.C.N.)
POSSOMPES	T	Zoologie
PULLMANN		Chimie théorique
TEILLAC		Physique nucléaire et radioactivité
TONNELAT		Biol. physico-chimique
VILLE	T	Econométrie
WILLEMART		Chimie (P.C.B.)
DODE	T	Chimie (SPCN) Orsay
FREYMANN	T	Physique générale
GUINOCHET	T	Biol. Vég. (Orsay)
ROLLET	T	Chimie (P.C.B.)
Mlle JOSIEN	T	Chimie (P.C.B.)
CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes
ARNOULT	T	Electronique
CHAPELLE	T	Physique (M.P.C.) (Orsay)
DELANGE	T	Mathématiques (Orsay)
DENY	T	Mathématiques (MGP)
GERMAIN	T	Mécanique théorique des fluides
LUCAS G.	T	Géologique
ALLARD		Chimie Physique
BERTHELOT		Physique Nucléaire et Radioactivité
BRICARD		Météorologie et Physique de l'Atmosphère
Mme ALBE-FESSARD		Psychophysiol.
FRIEDEL		Physique des Solides
M. JULIA		Etude des molécules organiques complexes
LENDER		Biol. Animale (S.P.C.N.) (Orsay)
MAGAT		Physico-chimie des Rayonnements
Mlle QUINTIN	T	Electrochimie
MONOD	T	Chimie du métabolisme
BENOIT	T	Physiologie animale
DE POSSEL	T	Analyse numérique
CHARLOT	T	Chimie analytique
HAISSINSKY	T	Radiochimie
LEMEE	T	Physiologie B.M.P.V.
GUERIN	T	Chimie M.P.C.
CHATELET M		Chimie (S.P.C.N.)
JEAN		Physique Nucléaire et Radioactivité
MATTLER		Physique (S.P.C.N.)
MICHEL (Louis)		Physique théorique des hautes énergies
RUMPF		Chimie (P.C.B.)
BERGERARD		Zoologie (Orsay)
BERTEIN		Electronique
BOUISSIERES		Chimie des Radioéléments
Mme COUTURE		Physique (P.C.B.)
ELLENBERGER		Géologie Structurale et Géologie appliquée
FRANC		Biologie animale
SCHNELL		Botanique tropicale
STOLKOWSKI		Physiologie générale
ACHER		Chimie Biologique (Orsay)
BAUDOIN		Biologie animale (P.C.B.)
BEAUMONT		Biologie animale (S.P.C.N.)
BLAMONT		Géophysique Ionosphère
BOURREAU		Biologie Végétale S.P.C.N. (Orsay)
CURIE D.		Physique (M.G.P.)
DURAND-DELGA		Géologie
FREON		Chimie (P.C.B.)
HELLER		Physiologie végétale
TORTRAT		Calcul des Probabilités
CAILLEUX		Géologie (S.P.C.N.)
MAGNAN		Physique (M.P.C.)
DAUDEL		Mécanique Ondulatoire appliquée à la chimie théorique et à la Physique Nucléaire
Mlle FOURCROY		Biologie Végétale (S.P.C.N.)
BARRAUD		Physiologie Cellulaire
NOIROT		Evolution des êtres organisés
Mme FOURES-BRUHAT	T	Mécan. Analytique et Mécanique céleste
Mlle VEIL		Physiologie Générale
LWOFF	T	Microbiologie
SIESTRUNCK	T	Mécanique physique et Expérimentale
LACOMBE	T	Métallurgie (ORSAY)
BROCHARD	T	Physique P.C.B. (ORSAY)
CABANNES	T	Mécanique générale
LESIEUR	T	Mathématiques M.P.C. (ORSAY)
MAZET	T	Mécanique générale (ORSAY)

Secrétaire général ..... R. POULLAIN

A mon Directeur, Monsieur J. PETIT,

A Monsieur le Professeur G. CHAMPETIER, *de l'Académie des Sciences,*

en témoignage de gratitude et de respect.

A la mémoire de mon Père et de mes frères,

A ma Mère,

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Macromoléculaire du Centre National de la Recherche Scientifique à Bellevue, sous la direction de M. J. Petit, directeur du Laboratoire de Chimie Macromoléculaire.

C'est à lui, d'abord, que va ma gratitude pour tous les conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer et que lui ont toujours inspirés son sens de la recherche et sa profonde connaissance de la chimie.

Je veux également remercier tous mes camarades dont l'esprit d'amitié rendra précieux à ma mémoire le souvenir de mon séjour dans ce laboratoire.

Les conditions matérielles m'ont été assurées par le Centre National de la Recherche Scientifique auquel je tiens également à adresser mes remerciements.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'ACIDE ALGINIQUE ET DE CERTAINS DE SES DÉRIVÉS

GENERALITES SUR L'ACIDE ALGINIQUE

I. — Introduction

L'acide alginique a été découvert en 1883 par Stanford [1], qui a nommé « algine » la matière extraite des algues brunes (phaeophycées) par digestion dans des solutions basiques. Dans ces algues, l'algine est le constituant des parois cellulaires, vraisemblablement sous forme d'alginate de calcium et de magnésium.

La préparation industrielle de l'acide alginique, sur laquelle il existe de nombreux brevets, se ramène généralement aux mêmes opérations :

a) déminéralisation des algues par traitement acide ;

b) digestion des algues dans une solution de soude ou de carbonate de sodium aboutissant à une solution d'alginate de sodium ;

c) séparation de la cellulose de cette solution, par flottation.

L'alginate de sodium ainsi obtenu peut ensuite subir divers traitements de blanchîment et de purification, par exemple par précipitation à l'aide de solutions acides, de sels de calcium, ou d'alcool, et redissolutions successives.

Les algues exploitées le plus couramment en Europe pour cette préparation appartiennent à la famille « Laminaria », alors qu'en Amérique les plus grosses quantités d'acide sont fournies par l'algue « Macrocystis pyrifera ».

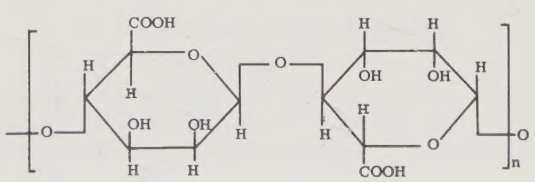
II. — Composition et structure

L'acide alginique est resté presque totalement inétudié jusque vers 1930, époque où Nelson et Cretcher [2, 3] ont apporté les premiers éclaircissements sur sa constitution.

Leur étude montre que l'acide alginique est un acide plus fort que l'acide carbonique, qui, par hydrolyse acide, donne naissance à une lactone de l'acide *d*-mannuronique.

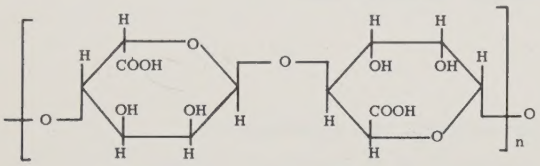
Hirst et ses collaborateurs [4, 5, 6] ont étudié la question à plusieurs reprises en 1939 et 1952. Leur travail le plus intéressant a consisté à séparer par chromatographie sur alumine un mélange de sucres méthylés obtenu par des réactions répétées de méthylation, d'hydrolyse et de réduction à l'hydrure de lithium et d'aluminium, de l'acide alginique. Ils en ont déduit une formule de l'acide alginique dont la caractéristique structurale principale serait une chaîne de résidus β *d*-mannuronique, réunis par des liaisons glucosiques 1-4.

Ce mode de liaison, indiqué par l'analyse des produits méthylés a été confirmé par l'oxydation à l'acide périodique, pratiquée par Lucas et Stewart [7].



Plus récemment, en 1955, Fischer et Dörfel [8] ont décelé, par chromatographie sur papier des produits d'hydrolyse d'acides alginiques de différentes provenances européennes, un autre acide uronique, l'acide *l*-guluronique, à côté de l'acide *d*-mannuronique.

Cet acide *l*-guluronique, mis en évidence pour la première fois dans un produit naturel, se trouve dans l'acide alginique en quantités non négligeables, pouvant aller jusqu'au double de la quantité d'acide *d*-mannuronique. Il ne diffère de l'acide mannuronique que par la position du groupe carboxylique par rapport au plan moyen du cycle pyranosique.



La présence d'acide *l*-guluronique a également été démontrée par Whistler et Kirby [9] dans des acides alginiques d'origine américaine.

La composition et la structure moléculaire sont donc mal élucidées. A notre époque, il est possible, selon Hirst [10], de considérer l'acide alginique, soit comme un mélange de deux polyosides, chacun constitué d'un seul type d'acide uronique, soit comme un hétéropolyoside dont la chaîne moléculaire comporterait à la fois les deux motifs.

Des tentatives de fractionnement de solutions d'alginate par précipitation fractionnée ou chromatographie sur cellulose, ont été effectuées par Haug [11], mais n'ont pu aboutir qu'à des fractions plus ou moins enrichies en l'un des deux constituants. Jusqu'à présent, il n'a pas été possible de séparer l'acide alginique en deux homopolyosides : acide poly-(anhydro) mannuronique et acide poly-(anhydro) guluronique.

La structure de l'acide alginique a également été étudiée par diffraction des rayons X sur des fibres d'acide ou d'alginate.

Les premiers diagrammes de diffraction, obtenus par Heen et ses collaborateurs [12, 13], indiquent une structure fibreuse analogue à celle de la cellulose. Astbury [14] montre que la période, le long de l'axe de fibre, est de 8,7 Å (au lieu de 10,3 Å pour la cellulose). Selon lui, la maille élémentaire de l'acide alginique contient quatre restes d'acide uronique et peut-être quatre molécules d'eau, les deux chaînes moléculaires étant orientées en sens opposés dans la maille.

Palmer et Hartzog [15, 16] trouvent la même valeur de 8,7 Å pour l'acide alginique et une période de 15 Å pour l'alginate de sodium. Ils expliquent cette différence par le fait que, dans les polyosides à liaisons glucosidiques « trans » les unes par rapport aux autres, deux types de configurations sont possibles : dans le type I, les liaisons des carbones 1 et 4 avec l'oxygène glucosidique font un angle d'environ 20° avec le plan moyen du cycle pyranosique, tandis que, dans le type II, cet angle est d'environ 90°. La projection de l'unité suivant la direction de l'axe de fibre est de 5,15 Å pour le type I, de 4,37 Å pour le type II. L'acide alginique appartiendrait donc au type II avec une symétrie binaire par rapport à l'axe de fibre, et l'alginate de sodium au type I avec une symétrie ternaire. Le passage de l'acide alginique à l'alginate se ferait ainsi avec changement de configuration et changement de symétrie de la chaîne.

Il faut noter que, lors de la description des expériences tendant à établir la constitution et la formule de l'acide alginique, aucune ramification de chaînes n'a jamais été mise en évidence.

La masse moléculaire de l'acide alginique a été mesurée par plusieurs méthodes : pression osmotique [17, 18], vitesse de sédimentation et diffusion de la lumière [19]. Les valeurs trouvées s'échelonnent entre 30 000 et 200 000. Mais il faut noter que ces valeurs n'ont de sens que pour les échantillons mis en expérience : en effet, l'aptitude à la dégradation de l'acide alginique rend ce dernier très facilement altérable par tout traitement.

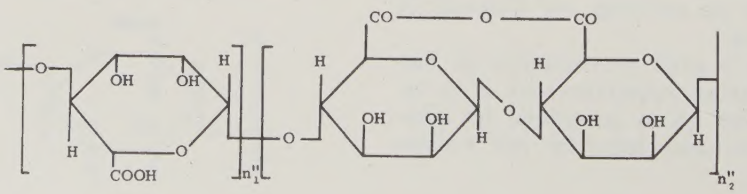
Un certain nombre de travaux ont été consacrés aux liaisons inter- ou intra-moléculaires qui pourraient éventuellement exister dans la macromolécule des acides alginiques habituellement préparés.

L'examen des spectres infra rouges, et la variation du degré de dissociation en fonction du pH, révèlent la présence de fortes liaisons hydrogène inter-moléculaires, et peut-être intra-moléculaires [20, 21].

La formation d'une lactone 3-6 a été invoquée par plusieurs auteurs [22, 23] pour expliquer la dissimulation de certains groupes carboxyliques ou alcooliques et certaines réactions chimiques, telles que l'obtention d'acides hydroxamiques par action du chlorhydrate d'hydroxylamine.

Selon Evtushenko [24, 25], l' « algine », c'est-à-dire l'acide alginique préparé par la méthode courante, serait un anhydride d'acide partiel, plutôt qu'une lactone de l'acide alginique proprement dit (qui est le produit dont tous les groupes carboxyliques sont libres).

La formule de l' « algine », proposée par Evtushenko, est la suivante :



Une telle formule expliquerait certaines réactions de l'algine, par exemple, la formation d'un amide par action du gaz ammoniac. L'algine est insoluble dans l'eau, mais l'acide alginique proprement dit est, lui, soluble dans l'eau, se transformant facilement en algine insoluble, par la seule action des acides forts par exemple.

III. — Propriétés de l'acide alginique

L'acide alginique est un acide moyennement fort ($pK = 3,6$). Préparé par la méthode habituelle, il est très peu soluble dans l'eau, malgré sa grande hydrophilie qui lui permet de gonfler en absorbant plusieurs fois son poids d'eau. Sa légère solubilité est fonction de son degré de polymérisation. Les sels de métaux alcalins et de magnésium sont solubles dans l'eau et donnent des solutions à très forte viscosité. Cette viscosité et, en général, les propriétés polyélectrolytiques et colloïdales des composés alginiques ont fait l'objet de très nombreuses études.

L'acide alginique est insoluble dans tous les solvants organiques, sauf, comme nous l'avons montré, à chaud, dans le diméthylsulfoxyde, d'où il reprécipite à froid.

Si les propriétés physiques ont été maintes fois étudiées, les propriétés chimiques de l'acide alginique semblent avoir beaucoup moins intéressé les chercheurs. Un assez petit nombre de ses dérivés sont actuellement connus (surtout sels et esters, et récemment amides [26, 27]). Ceci résulte certainement d'une mise en œuvre expérimentale délicate sur laquelle nous reviendrons.

Au contraire, les utilisations possibles des composés alginiques ont fait l'objet d'un très grand nombre de brevets, particulièrement vers l'année 1950.

Ces applications sont fondées pour la plupart sur les propriétés suivantes :

— viscosité très élevée des solutions, même à faible concentration ;

— bonnes propriétés dispersantes et émulsifiantes ;

— gélification par les cations polyvalents permettant la fabrication de films et de fibres.

Les industries utilisant les composés alginiques sont plus spécialement l'industrie alimentaire, l'industrie des peintures, l'industrie textile, la cosmétologie, etc...

Notre travail expérimental a été consacré à l'étude de certaines propriétés physico-chimiques et chimiques de l'acide alginique.

D'une part, nous avons tenté d'analyser une de ses propriétés importantes, son affinité pour l'eau, par la détermination d'une éventuelle hydratation définie de la macromolécule ; d'autre part, nous avons poursuivi l'étude des dérivés de l'acide alginique dans deux voies différentes : les esters de la fonction acide carboxylique, et les acétals.

HYDRATATION DE L'ACIDE ALGINIQUE

I. — Introduction

L'analyse de l'acide alginique et des alginates, et particulièrement leur titrage acidimétrique, ont longtemps fait hésiter les auteurs entre deux formules de composition. La première, $(C_6H_8O_6)_n$, correspond à la structure indiquée précédemment et donne une masse équivalente de 176 par groupement fonctionnel acide ; la seconde, $(C_6H_{10}O_7)_n$, correspond à la composition d'un acide uronique complet, avec masse équivalente de 194.

Pauli et Sternbach [28] et Mc Dowell [29] suggèrent que la formule $(C_6H_{10}O_7)_n$ correspond à un hydrate de l'acide alginique. Mc Dowell montre, en effet, que l'acide alginique obtenu dans les conditions normales a une masse équivalente de 194, mais qu'une dessication poussée sous vide en présence d'anhydride phosphorique permet d'éliminer une molécule d'eau par motif uronique et de ramener la masse équivalente à 176. Nous avons déjà mentionné qu'Astbury [14], d'après la diffraction des rayons X, indique également la possibilité d'existence d'une molécule d'eau par motif dans la maille élémentaire du réseau cristallin de l'acide alginique.

Il est évident que la grande hygroscopicité et la difficulté de dessication des composés alginiques rend peu commode la détermination de leur masse équivalente. Il faut également tenir compte de la possibilité d'élimination d'une molécule d'eau par formation d'une liaison lactone ou ester entre groupes acide et alcool ou même d'une liaison anhydride d'acide inter- ou intra-moléculaire (Evtushenko).

D'autre part, la courbe de pyrolyse obtenue par Shikazono et Kamada [30] ne montre pas de séparation nette entre la perte de l'eau absorbée et la décomposition thermique ultérieure, contrairement à d'autres polyosides.

Nous avons étudié l'hydratation de l'acide alginique au sein de l'eau liquide afin d'essayer de mettre en évidence la possibilité de formation d'éventuels hydrates définis.

De tels composés manquent de stabilité en dehors des milieux où ils se forment et, en particulier, sont difficilement isolables sans dissociation. Il devient alors impossible, par les méthodes d'analyse courante, de s'assurer de la constance de leur composition au cours des tentatives de fractionnement, ce qui est le critère habituel de l'espèce chimique définie.

II. — Méthode expérimentale

Il était tout indiqué d'employer, dans ce cas, la méthode dite « des restes » préconisée par Champetier [31] pour l'étude de combinaisons d'addition de

hauts polymères avec divers réactifs ne les solubilisant pas, apparentée à une méthode mise au point par Schreinemakers pour l'analyse d'hydrates et de sels doubles minéraux non isolables de leurs eaux mères.

Cette méthode est fondée sur l'introduction, dans l'ensemble polymère-eau, d'un troisième corps, soluble dans l'eau et inerte à l'égard du polymère. La quantité d'eau non fixée par le polymère et qui reste, par conséquent, solvante pour le troisième corps, est proportionnelle à la quantité de ce corps dissous jouant ainsi le rôle de corps témoin dosable. Le dosage de ce corps au cours de l'essorage de l'ensemble permet de suivre la quantité d'eau non liée chimiquement au polymère et d'atteindre par extrapolation la proportion d'eau liée.

Si, en opérant à diverses concentrations en corps témoin, cette proportion demeure constante, et si, d'autre part, exprimée en molécules d'eau par motif, elle correspond à un rapport de nombres entiers simples, il sera légitime d'envisager l'existence d'une combinaison d'addition définie.

Il est possible d'exprimer graphiquement les résultats des mesures et d'en tirer les conséquences de la façon suivante : chaque stade d'essorage d'un ensemble polymère-solution aqueuse du corps témoin de concentration définie est représenté par un point dont les coordonnées sont les quantités totales d'eau et de corps témoin exprimées en nombre de molécules par motif de polymère.

La concentration de la solution en équilibre avec la phase solide étant constante, les points correspondant à l'essorage d'un ensemble défini doivent être alignés. Tout point de convergence entre plusieurs droites exprimera, en principe, l'existence d'un composé défini entre le polymère, l'eau et le corps témoin. En particulier, un point de convergence sur l'axe des quantités d'eau correspondra à une hydratation définie.

III. — Conditions expérimentales d'application de la méthode

1°) Choix du corps témoin

Le corps témoin doit avoir les propriétés suivantes pour permettre l'étude de l'hydratation :

a) être facilement dosable ;

b) être inerte à l'égard du composé macromoléculaire.

Un des inconvénients de la méthode des restes étant la mise en œuvre de dosages multiples et fastidieux, nous avons pensé en simplifier la technique par introduction d'un radioisotope dans la molécule du corps témoin. La mise en œuvre de la méthode peut devenir ainsi très rapide.

Un autre avantage de l'utilisation de radioéléments est la possibilité de mettre des solutions très faiblement concentrées en contact avec le polymère. Le corps témoin pouvant éventuellement exercer une influence sur l'hydratation, il est ainsi possible de se rapprocher des conditions idéales d'hydratation, où le composé macro-moléculaire n'est en contact qu'avec l'eau pure.

Trois éléments radioactifs ont été essayés :

1°) Le phosphore ^{32}P, utilisé sous forme d'acide phosphorique, n'a pas donné de résultats satisfaisants, car, émetteur de rayons β, il a donné lieu à un phénomène d'auto-absorption du rayonnement dans l'échantillon lui-même. Il était donc nécessaire d'utiliser un émetteur de rayons γ.

2°) L'iode ^{131}I, sous forme d'iodure de sodium, a donné lieu à une fixation d'atomes radioactifs par l'acide alginique ainsi que par la cellulose.

3°) Le radioélément finalement utilisé est le cobalt ^{60}Co, avantageux par sa longue période (5,2 ans) et l'énergie de son rayonnement γ (1,17 et 1,33 MeV). Mais sous forme de cation cobalteux (il nous a été livré à l'état de chlorure cobalteux), il se fixe également sur l'acide alginique, et aussi la cellulose, fonctionnant alors comme échangeurs de cations. Pour obtenir des résultats interprétables, il est nécessaire de complexer le cobalt sous forme d'anion.

Parmi les complexes anioniques du cobalt, l'ion cobaltihexacyanure $Co(CN)_6^{---}$ était tout indiqué à cause de la grande simplicité de sa préparation et de sa grande stabilité. Sa constante de dissociation étant de 10^{-19}, il n'existe pratiquement pas de cation cobaltique dans la solution.

La solution de cobalticyanure est préparée comme suit : 3 ml de solution de chlorure cobalteux contenant 2 mg de cobalt (activité : 2 millicuries) sont additionnés de 60 mg de cyanure de potassium (quatre fois la quantité théorique). La solution rouge obtenue de cobaltocyanure $Co(CN)_6K_4$ se transforme rapidement à l'air en solution jaune très clair de cobalticyanure $Co(CN)_6K_3$, qui est ensuite diluée à 50 ml. La solution de base ainsi obtenue servira à préparer les solutions de diverses concentrations avec lesquelles le polymère sera mis en équilibre.

2°) Appareil de mesure

Les mesures de radioactivité sont faites directement sur l'échantillon de polymère gonflé contenu dans la presse où il est essoré.

Il s'agit d'un petit cylindre en acier inoxydable dans lequel le polymère est pressé à l'aide d'un piston dont le fond est perforé. Les perforations permettent l'évacuation progressive du liquide de gonflement du polymère (fig. 1). De fortes pressions sont applicables à cet appareil à l'aide d'une petite presse hydraulique de laboratoire.

Le cylindre peut être placé à une distance constante en face de la fenêtre d'un compteur cloche Geiger-Muller. Les activités sont ainsi mesurées à travers le fond du cylindre dans des conditions géométriques invariables.

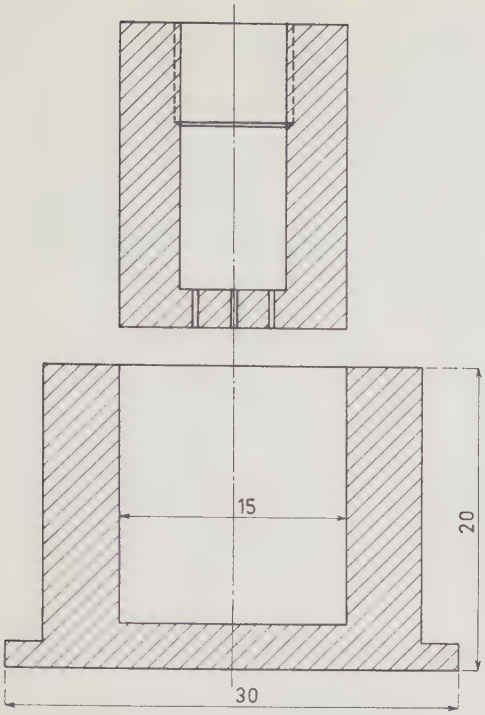


Fig. 1. — Presse à essorer.

IV. — Mise au point de la méthode avec application au cas de la cellulose

Pour éprouver ce nouveau mode de mise en pratique de la méthode des restes, nous avons voulu comparer ses résultats avec ceux obtenus par Champetier dans le cas de la cellulose à l'aide des méthodes classiques d'analyse.

Nous avons utilisé le mode opératoire suivant : environ 0,5 g de cellulose native (linters de coton) sont mis pendant 20 heures en présence de 20 ml de solution aqueuse de cobalticyanure à une concentration déterminée, préparée par dilution d'une certaine quantité de la solution de base. La concentration de telles solutions va, en moyenne, de 0,1 à 1 g de sel par litre. La cellulose est ensuite introduite dans le cylindre, dont le poids à vide et la radioactivité résiduelle sont connus.

L'enfoncement progressif du piston permet l'élimination d'une certaine quantité de solution, qui est absorbée par un tampon de papier filtre contenu dans le piston. Le piston est retiré et les parois internes du cylindre sont soigneusement essuyées au papier filtre. Le cylindre contenant la cellulose est alors pesé et porté sous le compteur-cloche, son orifice étant obturé par un bouchon de liège afin d'éviter l'évaporation pendant le temps des mesures. Cette opération est répétée un certain nombre de fois. La cellulose est ensuite extraite de l'appareil, séchée à l'étuve à 105°, puis sous vide en présence d'anhydride phosphorique, et pesée.

La connaissance du poids de la presse à chaque stade de l'essorage, ainsi que celui de la presse vide et de la cellulose sèche, permet de déterminer le poids de solution présente à chaque stade, qui est pratiquement égal au poids d'eau. La quantité de sel minéral contenu dans la solution est négligeable, étant données les concentrations utilisées.

Les activités diminuées de l'activité résiduelle de l'appareil sont portées en fonction du nombre de molécules d'eau par motif celloglucane $C_6H_{10}O_5$ (fig. 2). Les points concernant une solution de cobalticyanure à concentration donnée sont alignés, et les droites obtenues ainsi pour diverses concentrations convergent sur l'axe des quantités d'eau en un point correspondant à deux molécules d'eau par motif celloglucane; soit un taux d'hydratation : $C_6H_{10}O_5$, $2H_2O$.

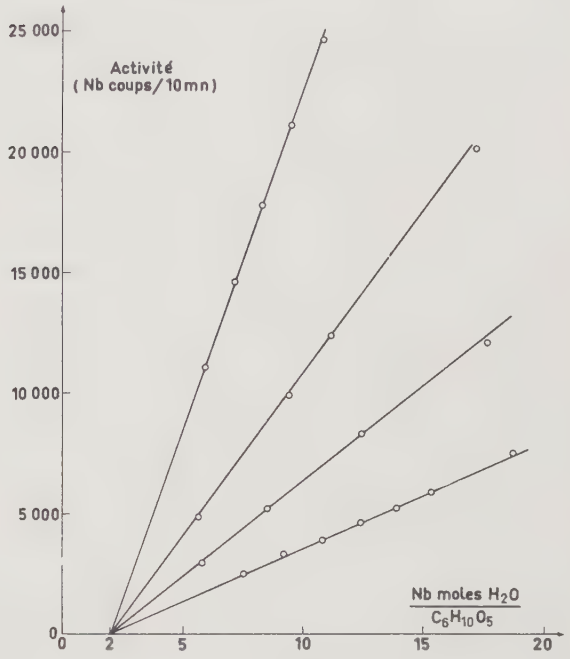


Fig. 2. — Cellulose I.
Coefficient d'étalonnage : 0,06 mg de sel pour 1 000 coups.

Ce résultat différent de celui que nous attendions (un hydrate a une molécule d'eau par motif cellobiose : $(C_6H_{10}O_5)_2$, H_2O), nous a incité à étudier l'influence de la concentration en sel des solutions sur le taux d'hydratation. En effet, le domaine de concentration étudié ici (au-dessous de 1 g au litre) est très différent de celui que Champetier employait (de l'ordre de 10 à 100 g au litre).

Les travaux de Neel [32] sur l'hydratation de composés macromoléculaires, en présence de sels différents à diverses concentrations, rendaient très vraisemblable l'hypothèse d'une variation de l'hydratation en fonction de la concentration.

Les expériences précédentes ont donc été reprises en faisant varier les concentrations étudiées vers de plus fortes teneurs en sel.

L'augmentation de la concentration a été réalisée par adjonction aux solutions de sel radioactif de quantités variables de cobalticyanure de potassium non radioactif.

Le cobalticyanure de potassium a été préparé par la suite de réactions suivante :

$$SO_4Co + 2KCN \rightarrow SO_4K_2 + Co(CN)_2$$

$$Co(CN)_2 + 4KCN \rightarrow Co(CN)_6K_4$$

$$2Co(CN)_6K_4 + H_2O + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow 2Co(CN)_6K_3 + 2KOH$$

Une solution de sulfate de cobalt est additionnée de la quantité théorique de cyanure de potassium pour obtenir la précipitation du cyanure cobalteux gris rosé. Le précipité, essoré et lavé à l'eau, est redissous par une quantité suffisante de cyanure de potassium. Une solution rouge foncé de cobaltocyanure de potassium est ainsi obtenue, dans laquelle on fait barboter un courant d'air. La solution, devenue jaune orangé, est concentrée à chaud et les cristaux jaune clair reprécipitant à froid sont essorés et lavés à l'alcool à 60 %. Le produit est recristallisé deux fois dans l'eau, puis redissous dans la quantité minimum d'eau.

L'addition de quantités variables de cette solution aux solutions radioactives permet de réaliser diverses concentrations, en fonction desquelles sera étudiée l'hydratation de la cellulose.

Afin que les pentes des droites expérimentales représentent bien les concentrations des solutions en équilibre avec la cellulose, il faut porter, en fonction du nombre de molécules d'eau par motif, non les activités, mais les poids correspondants de sel par motif, ce qui nécessite un étalonnage donnant la quantité de sel en fonction de l'activité.

L'étalonnage est fait de la manière suivante :

La concentration de la solution issue de l'équilibre est déterminée par son poids d'extrait sec après évaporation à 80°. Cette concentration est, en fait, identifiable à la pente de la droite représentant la variation de l'activité en fonction du poids de solution présent dans le polymère gonflé. Le poids de sel est ainsi facile à déduire de l'activité.

La connaissance de ce poids permet également, dans le cas des fortes concentrations, alors que la quantité de sel n'est plus négligeable par rapport au poids de solution, de calculer le poids exact de l'eau présente dans le polymère.

Les droites ainsi obtenues pour diverses concentrations convergent sur l'axe des quantités d'eau aux points correspondant, soit au taux d'hydratation d'une molécule d'eau par motif cellobiose, si la concentration est supérieure à 1 mg de sel par gramme de solution, soit au taux de deux molécules d'eau par motif celloglucane, si elle est inférieure. La transition est assez brusque pour ne pas permettre la mise en évidence d'hydrates intermédiaires (fig. 3).

L'hydrate à une molécule d'eau par motif cellobiose, démontré par Champetier, est ainsi retrouvé dans un domaine de concentrations supérieures à une certaine valeur.

En ce qui concerne la convergence au point correspondant à deux molécules d'eau par motif celloglucane, il peut s'agir, soit de la formation d'un autre hydrate défini, soit, plus probablement, d'une pseudo-convergence consécutive à la mise en évidence, dans ce domaine de faibles concentrations, d'un phénomène du type équilibre de Donnan, lié au pouvoir échangeur de cations de la cellulose.

La cellulose possède toujours en effet une proportion, certes minime en général, de groupements acides carboxyliques, qui peuvent toutefois devenir capables de fixer une fraction importante des cations d'une solution saline, si celle-ci est très diluée. Dans ces conditions, l'application au système de l'équation de Donnan, qui exprime l'égalité des potentiels chimiques du sel à l'intérieur et à l'extérieur du polymère gonflé, aboutit à une dissymétrie de répartition du cobalticyanure entre la cellulose et la solution. Plus précisément, la concentration de l'ion cobalticyanure à l'intérieur de la cellulose gonflée est inférieure à la concentration extérieure et cet effet est d'autant plus marqué que la concentration globale est plus faible.

Ainsi pour les plus faibles concentrations utilisées, le phénomène d'échange d'ions et d'équilibre de Donnan pourrait ne plus être négligeable et même devenir prépondérant.

La pente des droites d'essorage ne représenterait plus alors la concentration globale en sel, mais seulement la concentration de la solution extérieure à la cellulose. Leur extrapolation à quantité nulle de sel ne serait plus justifiée car elle aboutirait, en fait, à une cellulose contenant encore une certaine quantité d'eau de gonflement.

Au contraire, pour les concentrations supérieures

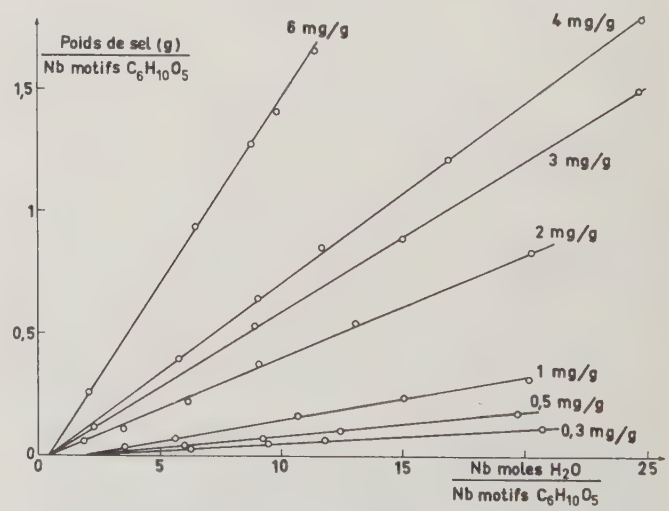


Fig. 3. — Cellulose I.

à 1 mg par gramme, l'effet Donnan deviendrait négligeable devant le véritable phénomène d'hydratation, bien que le manque de transition semble peu compatible avec la continuité de l'équation de Donnan.

Il est à remarquer également que, dans le cas de la cellulose native, il est possible de pousser l'essorage très près des points de convergence (jusqu'à environ 2,2 molécules d'eau par motif) sans que les points expérimentaux cessent d'être alignés. Le sel est ainsi presque totalement éliminable sous forme d'une solution de concentration constante durant tout le cours de l'essorage.

Il n'en est plus de même dans le cas d'une autre étude, faite sur la cellulose régénérée.

La cellulose II, préparée par décomposition d'alcali-cellulose, est soumise au gonflement dans des solutions contenant 0,5 à 2,5 mg de sel par gramme. Le domaine de concentration étudié est plus restreint, car il n'a pas été fait appel à l'adjonction de cobalticyanure de potassium inactif.

Dans ce cas, le diagramme représente les variations de l'activité par motif en fonction du nombre de molécules d'eau par motif (fig. 4).

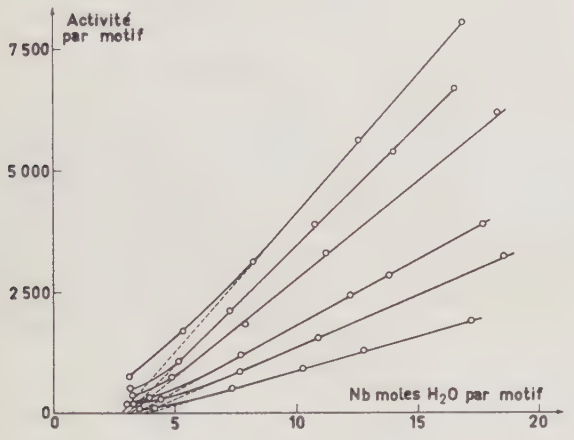


Fig. 4. — Cellulose II.
Coefficient d'étalonnage : 0,06 g de sel pour 1 000 coups.

Il n'y a plus alignement des points correspondant à un essorage poussé; les droites s'infléchissent en tendant vers l'horizontale au-delà d'un degré d'essorage correspondant approximativement à sept molécules d'eau par motif de cellulose régénérée. Au contraire, les points représentant des degrés d'essorage moins élevés sont alignés, mais les droites ne convergent plus. Elles coupent l'axe des quantités d'eau en des points correspondant à des degrés d'hydratation allant de trois à cinq molécules par motif à mesure que la concentration diminue.

L'augmentation du taux de fixation d'eau réelle ou apparente peut être due ici à deux causes :

a) augmentation du volume de gonflement de la cellulose régénérée par rapport à celui de la cellulose native;

b) augmentation du nombre de groupements carboxyliques échangeurs de cations, consécutive à une oxydation qui a pu avoir lieu au cours de la mercerisation de la cellulose, et ayant également pour effet de repousser vers de plus fortes concentrations le « seuil » au-dessous duquel le phénomène d'équilibre de Donnan serait prépondérant.

L'effet Donnan est également confirmé ici par l'incurvation des droites d'essorage, la cellulose II gonflée laissant exsuder par la pression une solution moins concentrée que la solution avec laquelle elle est en équilibre. Si cette incurvation n'a pu être constatée dans le cas de la cellulose native, c'est que celle-ci, ayant un volume de gonflement beaucoup plus faible, est bien moins compressible.

V. — Application de la méthode à l'acide alginique

1°) Préparation de l'acide alginique

Le composé alginique dont nous disposons comme produit de départ pour tous nos travaux est un alginate de sodium commercial (« Nouraltex » de la firme « Nourylande »).

L'acide alginique est obtenu par échange d'ions au moyen d'un lavage de l'alginate avec une solution d'acide chlorhydrique. Ainsi, 100 g d'alginate de sodium en poudre sont dispersés dans un litre d'acide chlorhydrique normal. La bouillie est versée dans le tube en verre d'un appareil à filtration sous pression, et la colonne obtenue, maintenue par un tampon de laine de verre, est lavée avec de l'acide chlorhydrique normal jusqu'à disparition du sodium dans le filtrat (contrôle à la flamme). Pour cela, deux ou trois litres d'acide chlorhydrique sont nécessaires. L'acide alginique obtenu est lavée avec de l'éthanol à 30 % jusqu'à neutralité (l'alcool est nécessaire pour éviter un gonflement exagéré de l'acide qui colmaterait la colonne). Le lavage est poursuivi avec de l'éthanol à 95°, puis à l'acétone et enfin à l'éther. Le produit est séché sous vide en présence d'anhydride phosphorique.

Ce mode de préparation, excluant toute mise en solution et tout chauffage, et garantissant également un temps de contact minimum avec une solution acide, donne un produit aussi peu dégradé que possible. Il ne contient que 0,2 % de cendres, constituées pour la plus grande partie d'oxyde de fer et de silice. En particulier il ne contient plus de sodium.

Mais ce produit est partiellement soluble dans l'eau, à raison d'environ 1 g par litre, ce qui le rend peu propre à l'étude de son hydratation. Sa fraction soluble doit être éliminée.

Une certaine quantité de cet acide est ainsi agitée plusieurs fois avec de l'eau distillée. Le solide est lavé à l'alcool, l'acétone, l'éther et séché comme précédemment.

2°) Mode opératoire

Environ 0,5 g d'acide alginique sont mis, pendant 20 heures, en présence de 20 ml de solution aqueuse de cobalticyanure de potassium radioactif.

La poudre d'acide alginique gonflé ayant tendance à passer à travers les perforations du piston, un tampon de cellulose est nécessaire pour filtrer la solution expulsée et empêcher les pertes d'acide alginique. Ce tampon, préalablement séché et pesé, est imprégné, jusqu'à équilibre, avec la solution ayant servi à réaliser l'équilibre avec l'acide alginique.

L'acide alginique est introduit dans la presse et il est surmonté du tampon de cellulose gonflée. La suite des opérations concernant l'essorage et les mesures s'effectue de la même façon que dans le cas de la cellulose. Après l'essorage, la quantité d'acide alginique est déterminée par dosage acidimétrique en retour. Il est tenu compte dans les calculs de l'hydratation du tampon filtrant de cellulose, chiffrée à raison de deux molécules d'eau par motif, dans les conditions expérimentales considérées.

Etant donné qu'une certaine quantité d'ions radioactifs se fixe sur l'acide alginique, il est préférable de porter en fonction du nombre de molécules d'eau, non les activités totales, mais plutôt le rapport :

$$\frac{\text{activité}}{\text{Nombre de motifs alginiques en expérience}}$$

Le diagramme obtenu n'est plus constitué de droites, mais de courbes conservant une partie rectiligne pour les faibles pressions d'essorage, puis qui s'infléchissent et tendent vers une valeur constante de l'activité pour de plus fortes pressions (fig. 5).

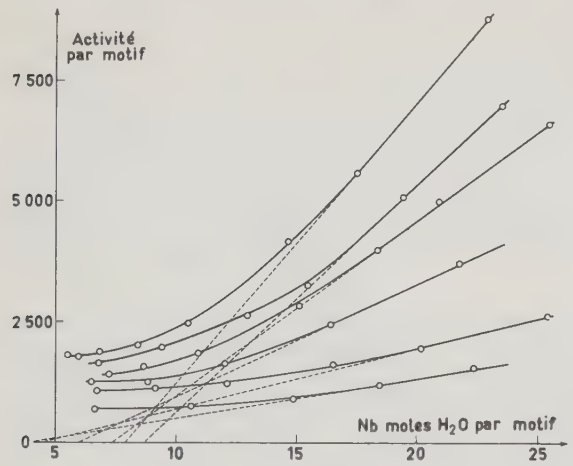


Fig. 5. — Acide alginique.
Coefficient d'étalonnage : 0,06 g de sel pour 1 000 coups.

Les phénomènes déjà constatés dans le cas de la cellulose II, à savoir les forts taux d'« hydratation » mesurés et l'incurvation des droites d'essorage, sont ici mis en évidence de façon bien plus marquée.

Le rapprochement de ce fait avec la forte augmentation du pouvoir échangeur de cations de l'acide alginique par rapport à celui de la cellulose, confirme bien l'interprétation du phénomène par échange d'ions et équilibre de Donnan.

Il est évident, dans ces conditions, que cette expérience ne suffit pas pour démontrer une hydratation réelle de l'acide alginique. Mais il est bon de remarquer que toutes les droites d'essorage obtenues commencent à s'incurver en des points correspondant à une teneur en eau valant approximativement 17 molécules d'eau par motif. Si on admet que l'acide alginique gonflé est compressible et laisse échapper une solution moins concentrée que la solution environnante, cette teneur en eau correspond au début de la compression de l'acide alginique.

Envisagée sous cet angle, cette expérience pourrait constituer une bonne méthode de mesure du gonflement de l'acide alginique, ou de tout autre polyélectrolyte, dans l'eau.

ESTERIFICATION DE LA FONCTION ACIDE CARBOXYLIQUE DE L'ACIDE ALGINIQUE

I. — Introduction

Une seule catégorie d'esters de la fonction carboxylique de l'acide alginique a fait l'objet de nombreuses publications, celle de alginates de glycols qui sont des produits d'importance industrielle (particulièrement, l'alginate de propylène-glycol). Ils sont très facilement obtenus par action des époxydes dans diverses conditions [33 à 38]. Ce sont des corps solubles dans l'eau; la viscosité des solutions obtenues est encore plus élevée que celle des solutions d'alginates alcalins [39].

La préparation d'alginates d'alcoyles n'a pas suscité de très nombreuses recherches. Seul semble être connu l'alginate de méthyle qui a été obtenu par deux méthodes :

1°) Estérification directe

Elle se fait par action à l'ébullition d'une solution méthanolique à 2 % d'acide chlorhydrique sur l'acide alginique.

Le produit obtenu par cette méthode a subi une importante dégradation due au chauffage en milieu acide [4, 12, 23]. La réaction est très lente si elle est faite à température ambiante [40]. D'autre part, une fraction des fonctions hydroxylées est méthylée en même temps que la fonction acide.

2°) Action du diazométhane en solution éthérée

Cette réaction, qui a lieu à froid, provoque peu de degradation. Mais elle est difficilement quantitative, la substitution devenant très lente en fin de réaction.

Il est d'autre part impossible d'éviter de méthyler une petite fraction des fonctions hydroxylées [31].

D'une façon générale, la synthèse de ces esters, comme de la plupart des dérivés organiques de l'acide alginique, se heurte à deux types de difficultés :

a) d'une part, la nécessité d'avoir des conditions de réaction suffisamment douces pour éviter la dégradation des produits alginiques, très facile en particulier s'il y a élévation de température en milieu acide ;

b) d'autre part, l'obligation de faire des réactions en milieu hétérogène, le produit de départ et, en général, les produits obtenus, étant insolubles dans tous les solvants organiques.

A cet égard, l'insolubilité de l'acide alginique peut être compensée dans une petite mesure par un prétraitement aboutissant à l'obtention d'un produit permettant la diffusion plus facile des réactifs. Ce prétraitement est, d'une façon générale, un gonflement de l'acide alginique dans l'eau, suivi du remplacement de l'eau par le réactif choisi. Le remplacement se fait par lavage direct, si le réactif est miscible à l'eau, ou bien par utilisation intermédiaire d'un tiers solvant, si le réactif lui est miscible, mais non soluble dans l'eau.

Le but que nous nous sommes proposé est l'étude des alginates d'alcoyles, et plus particulièrement la préparation d'alginates de radicaux plus lourds que le groupe méthyle. En effet, l'introduction de tels radicaux pouvait éventuellement amener la solubilité de la macromolécule alginique en milieu organique et faciliter ainsi des réactions ultérieures sur les fonctions hydroxylées tout en conservant le groupe carboxylique, aisément régénérable à partir des esters.

II. — **Partie expérimentale**

1°) Estérification directe

L'action des alcools homologues supérieurs de l'alcool méthylique, à l'ébullition, en présence de catalyseurs acides, aboutit plus ou moins rapidement à la carbonisation de l'acide alginique, particulièrement si une méthode d'estérification azéotropique est utilisée.

Déjà, la seule action du benzène à l'ébullition, sans catalyseur, entraîne une déshydratation profonde de l'acide alginique avec obtention de produits d'aspect hétérogène, de couleur rouge brique et jaune verdâtre, partiellement soluble dans l'eau.

La seule méthode directe donnant un résultat est, comme il a déjà été mentionné, l'estérification par le méthanol à l'ébullition en présence d'acide chlorhydrique, mais avec obtention d'un produit dégradé.

Nous avons donc cherché à limiter au maximum cette dégradation en effectuant l'estérification à froid.

2°) Méthode au chlorure de thionyle

Cette méthode permet d'obtenir à froid les esters d'acides aminés peu stables à la chaleur [41].

Nous l'avons appliquée à l'acide alginique de la manière suivante.

a) *Alginate de méthyle*

Cinq grammes d'acide alginique gonflés dans l'eau, puis lavés quatre fois au méthanol, sont introduits dans 25 ml de méthanol refroidi au bain de glace. 10 ml de chlorure de thionyle sont ajoutés peu à peu avec agitation. Le mélange est laissé 12 heures à température ambiante avec agitation intermittente. Le solide, une poudre blanche, est essoré, lavé au méthanol jusque neutralité, séché à 50°, puis sous vide.

Analyse élémentaire :

C % = 43,2 H % = 5,5

Compositions élémentaires théoriques :

a) de l'acide alginique : C % = 40,91 H % = 4,54.

b) de l'alginate de méthyle :

C % = 44,21 H % = 5,26

Le degré d'estérification total du produit obtenu, calculé sur la teneur en carbone, est donc de 70 %.

(N. B. — Il est impossible de déterminer par acidimétrie la quantité de groupements acides encore libres, car les groupes esters sont presque immédiatement saponifiables, même lors des dosages directs par la soude décinormale.)

La solution méthanolique de lavage du produit précédent a été concentrée sous vide et, par reprécipitation dans 100 ml d'éther, a donné des flocons blancs s'agglomérant à l'air en une masse visqueuse brunâtre. Cette masse est dispersable dans le méthanol et soluble dans un mélange méthanol-dioxanne. A partir de cette solution, le produit est reprécipité dans l'éther, et, après essorage, séchage à 50°, puis sous vide, 0,2 g de poudre ivoire clair sont obtenus.

Cette poudre est soluble dans l'eau et le mélange dioxanne-méthanol.

Analyse élémentaire :

C % = 44,36 H % = 5,93

D'après le pourcentage en carbone, le produit est donc totalement estérifié, mais d'après ses propriétés physiques, il est certainement très dégradé.

b) *Alginate d'isopropyle*

La même méthode est appliquée avec l'isopropanol. Le temps de réaction est de 48 heures. Le produit obtenu, qui est une poudre brun clair, est insoluble dans tous les solvants organiques usuels.

Analyse élémentaire :

C % = 43,0 H % = 5,93

La composition élémentaire théorique de l'alginate d'isopropyle étant :

C % = 49,54 H % = 6,42

le taux d'estérification est de 21 %, d'après le pourcentage en carbone.

c) *Alginate de butyle*

Même méthode que précédemment avec de l'alcool butylique normal et de l'acide alginique gonflé dans l'eau, puis lavé quatre fois au méthanol, et ensuite quatre fois à l'alcool butylique.

Mais la composition élémentaire du produit obtenu diffère très peu de celle de l'acide alginique. L'estérification n'a donc pas eu lieu.

Conclusion

Cette méthode semble ne donner de bons résultats que pour les alcools inférieurs. De plus, les produits obtenus sont très dégradés.

Nous avons donc étudié une méthode à la fois plus efficace et ayant sûrement une action moins dégradante, l'action des diazoïques aliphatiques.

3°) Action des diazoïques aliphatiques

La réaction aboutissant à la formation d'ester est la suivante :

a) *Alginate de méthyle*

La réaction du diazométhane, déjà connue, a été reprise de la façon suivante :

Dix grammes d'acide alginique sont gonflés dans l'eau, puis lavés au méthanol, et enfin dispersés dans 20 ml d'éther refroidi au bain de glace. La solution éthérée de diazométhane est ajoutée peu à peu jusqu'à coloration jaune persistant au moins une heure. Le solide est essoré, lavé à l'éther et séché sous vide.

(N. B. — La présence du méthanol de gonflement n'est pas nuisible, les alcools simples étant difficilement attaquables par le diazométhane sans catalyseur.)

Analyse élémentaire :

C % = 44,0 H % = 5,7,

soit, d'après le pourcentage en carbone, 0,94 groupe méthyle par motif.

Mais ce produit est partiellement soluble dans l'eau.

Deux grammes du produit sont agités avec 40 ml d'eau, la solution difficilement filtrable est centrifugée et le solide lavé trois fois avec 10 ml d'eau. Puis, il est lavé au méthanol et à l'éther, et séché sous vide en présence d'anhydride phosphorique.

Analyse élémentaire :

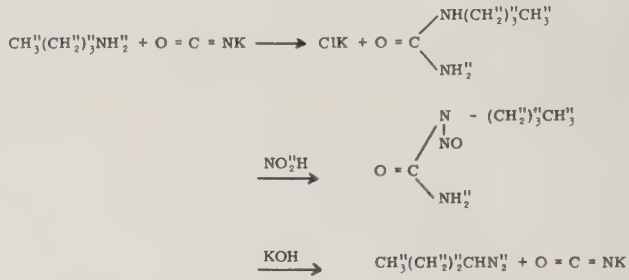
C % = 45,74 H % = 6,07,

soit 1,52 groupe méthyle par motif.

Le diazométhane n'agit donc sûrement pas uniquement sur la fonction acide carboxylique, et il y a, par conséquent, formation d'éther méthylique à partir des fonctions hydroxylées du motif.

b) *Alginate de butyle normal*

1) *Préparation du diazobutane.* — Nous avons utilisé une des méthodes classiques de préparation des diazoïques aliphatiques, celle passant par l'intermédiaire des N-nitrosourées.



— *N-nitroso-N-butylurée.* — 50 ml (1/2 mole) de butylamine sont neutralisés avec environ 40 ml d'acide chlorhydrique concentré (virage du rouge de méthyle) et additionnés de 50 g d'isocyanate de potassium qui se dissolvent immédiatement.

La solution est portée à ébullition pendant un quart d'heure et laissée au repos pendant une heure. Cette solution de N-butylurée, qui cristallise à froid, est additionnée de 200 ml d'eau et 30 ml d'acide sulfurique concentré, dans un ballon à trois tubulures d'un litre, muni de thermomètre, agitateur et ampoule à brome, et refroidi à — 10° par un bain glace-sel. 35 g de nitrite de sodium dissous dans 70 ml d'eau sont ajoutés par l'ampoule à brome dont l'extrémité arrive au-dessous du niveau du liquide. On veille à ce que la température ne dépasse pas 0° pendant l'addition, qui dure environ une heure.

La N-nitroso-N-butylurée, jaune clair, précipite au fur et à mesure en montant à la surface du liquide. Le précipité est séparé, lavé une fois avec 100 ml d'eau et soigneusement essoré, puis séché sous vide en présence d'anhydride phosphorique jusque poids constant.

Le rendement en N-nitroso-N-butylurée est de 60 % de la quantité théorique calculée sur la quantité de butylamine. Le produit fond à 86°, en accord avec les données de la littérature, et se conserve au moins trois mois à l'abri de la lumière.

— *Diazobutane.* — Dans une fiole de 200 ml, complètement entourée d'un mélange glace-sel et contenant 70 ml d'une solution aqueuse à 40 % de potasse, 15 g (1/10 molécule) de nitrosobutylurée solide sont ajoutés peu à peu. Il se forme immédiatement du diazobutane sous forme d'une huile rouge orangé

qui est décantée et lavée rapidement deux fois à l'eau pour éliminer la potasse.

Rendement : 5 g (70 % de la théorie).

2) *Préparation de l'alginate de butyle.* — L'huile rouge (0,07 mole) est ajoutée à 3 g (environ 0,015 mole) d'acide alginique dispersés dans 10 ml d'éther refroidis au bain de glace. Il se produit un dégagement gazeux assez lent, pouvant devenir très rapide si la température s'élève. Toute la coloration rouge finit par disparaître. Le solide obtenu, légèrement gonflé, est lavé à l'éther et séché à 50°, puis sous vide.

Composition élémentaire :

C % = 50,7 H % = 6,9.

Composition théorique :

C % = 51,72 H % = 6,9,

soit, d'après le pourcentage en carbone, 0,87 groupe butyle par motif.

Ce produit est soluble dans la soude décinormale et partiellement dans une solution de carbonate de sodium. Il est très légèrement soluble dans le méthanol et, pour une part importante, dans la pyridine et le diméthylformamide, ce qui permet un fractionnement.

3) *Fractionnement de l'alginate de butyle.* — Deux grammes de produit sont agités pendant une demi-heure avec 20 ml de diméthylformamide. Le solide essoré est agité encore deux heures avec dix nouveaux millilitres de solvant. L'addition d'eau ne provoque pratiquement pas de précipité dans la dernière solution, alors qu'un précipité abondant apparaît dans la première. Les deux solutions jointes, légèrement troubles, sont centrifugées et la solution claire est additionnée à 150 ml d'éther. Le précipité blanc fibreux obtenu est essoré, lavé à l'éther, séché à 50°, puis sous vide.

Composition élémentaire du produit soluble :

C % = 52,96 H % = 7,46,

soit 1,15 groupe butyle par motif.

Le solide restant est également essoré, lavé et séché.

Composition élémentaire de la fraction insoluble:

C % = 41,73 H % = 5,6,

soit 0,090 groupe butyle par motif.

Les deux produits se trouvent dans le mélange en proportions sensiblement égales.

Un fractionnement analogue a pu être fait par une solution concentrée de carbonate de sodium. La solution obtenue, reprécipitée par l'acide chlorhydrique 2N, donne un produit dont la composition élémentaire est :

C % = 41,56 H % = 5,7,

et le solide subsistant, après lavage à l'acide, a la composition élémentaire :

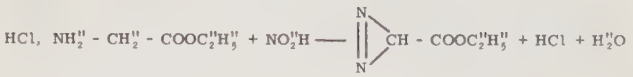
C % = 52,64 H % = 7,38.

Les deux fractionnements sont équivalents et montrent que le diazobutane agit sur les fonctions hydroxylées de l'acide alginique en plus du groupe carboxylique.

c) *Alginate de glycolate d'éthyle*

Nous avons étudié, dans le même ordre d'idées, l'action du diazoacétate d'éthyle sur l'acide alginique, bien qu'il ne s'agisse pas à proprement parler d'obtenir un alginate d'alcoyle au sens habituel du terme. Le diazoacétate d'éthyle est un des diazoïques aliphatiques les plus faciles à préparer et un liquide relativement stable, distillable sous pression réduite sans décomposition.

Le diazoacétate d'éthyle est préparé par action de l'acide nitreux sur le chlorhydrate de glycocollate d'éthyle suivant la technique décrite par Silberrad [42] :



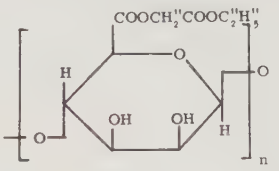
Les réactions du diazoacétate d'éthyle sur l'acide alginique ont été effectuées en milieu alcoolique, les alcools ne réagissant pas, d'une manière générale, sur les diazoïques aliphatiques en l'absence de catalyseur. Ceci permet d'opérer dans un milieu gonflant pour l'acide alginique et, éventuellement, de conduire les réactions à température supérieure à la température ambiante.

Dans un premier essai, 2 g d'acide alginique gonflés dans l'eau, puis lavés quatre fois à l'alcool éthylique absolu, sont laissés pendant 12 heures au contact avec une solution de 3 ml d'ester diazoacétique dans 20 ml d'alcool absolu, à température ambiante et avec agitation intermittente. Un dégagement gazeux modéré est observé en début de réaction. Le solide est essoré, lavé à l'alcool absolu, puis à l'éther. et séché sous vide

Composition élémentaire :

C % = 44,0 H % = 5,55

Composition théorique du produit :



C % = 45,8 H % = 5,34

Le produit obtenu contiendrait donc, d'après les pourcentages en carbone, 0,53 groupe substituant par motif.

Nous avons ensuite étudié la marche de la réaction à chaud, à la température d'ébullition de l'alcool éthylique, en fonction du temps.

Dans cette intention, 6 g d'acide alginique gonflés, comme précédemment, d'alcool absolu, sont introduits dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, avec 35 ml d'alcool absolu et 5 ml d'ester diazoacétique. Le mélange est abandonné à froid pendant une heure, puis soumis à l'ébullition pendant une demi-heure. Un peu de solide est prélevé, lavé à l'alcool, à l'éther, puis séché. Pour le restant, l'ébullition est prolongée pendant une heure et demie après addition de 3 ml d'ester diazoacétique. Un second prélèvement est effectué. Le reste est de nouveau additionné de 3 ml d'ester diazoacétique et soumis à l'ébullition encore pendant trois heures. Le reste du solide est alors recueilli, lavé, séché. Nous avons ainsi trois fractions qui ont subi l'action de l'ester diazoacétique à la température d'ébullition de l'éthanol, respectivement pendant une demi-heure, deux heures et cinq heures.

1re Fraction. — (Temps de réaction 1/2 heure).

Composition élémentaire :

C % = 45,24 H % = 5,74

soit 0,83 groupe substituant par motif.

Le solide obtenu se dissout dans une solution de carbonate de sodium avec dégagement de gaz carbonique, et également dans la soude : la solution obtenue est trouble et reprécipite par action des acides.

2e Fraction. — (Temps de réaction : 2 heures).

Composition élémentaire :

C % = 45,83 H % = 6,1,

soit un groupe substituant par motif.

Le produit est soluble en milieu alcalin, sans dégagement de gaz carbonique dans le cas du carbonate. La solution ne reprécipite pas en milieu acide, même concentré, mais devient simplement trouble.

3e Fraction. — (Temps de réaction : 5 heures).

Composition élémentaire :

C % = 46,90 H % = 5,75

soit 1,38 groupe substituant par motif.

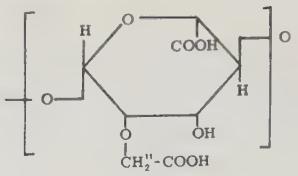
Le produit est lentement soluble dans la solution de carbonate de sodium, soluble dans la soude, mais la solution est trouble et jaunâtre et, comme précédemment, ne reprécipite pas en milieu acide.

Ces trois produits sont insolubles dans les solvants organiques usuels.

Acide carboxyméthylalginique. — La composition de la 3e fraction montre bien que les fonctions hydroxylées sont partiellement attaquées par l'ester diazoacétique, avec formation d'une liaison éther.

Nous avons voulu étudier le produit issu de la saponification de ce corps, c'est-à-dire un acide alginique partiellement carboxyméthylé, la liaison éther n'étant probablement pas hydrolysable dans les conditions de la saponification.

Composition théorique :



C % = 41,13 H % = 4,11.

Ainsi, 2 g de la 3e fraction sont mis en présence de 50 ml de soude demi-normale pendant deux heures. La solution jaune et trouble est centrifugée, la solution claire obtenue après dépôt d'une quantité minime de matière insoluble est additionnée à 200 ml de méthanol ; les flocons blancs précipités sont lavés au méthanol jusqu'à neutralité, redissous dans 50 ml d'eau, la solution additionnée de 10 ml d'acide chlorhydrique concentré. Il se produit un trouble, mais pas de précipité. 200 ml de méthanol sont ajoutés et les flocons blancs obtenus sont essorés, lavés à l'acétone, à l'éther et séchés. Le lavage acide est répété une fois.

Composition élémentaire :

C % = 41,3 H % = 5,0

Aucune conclusion ne peut être tirée de cette composition, la composition théorique de l'acide carboxyméthylalginique étant trop proche de celle de l'acide alginique (C % = 41.13 au lieu de 40,91).

L'acidité du produit est dosée volumétriquement en retour : elle vaut 7,2 meq/g.

En supposant que le produit de départ a eu ses groupes carboxyliques entièrement substitués par l'ester diazoacétique et que la fraction x d'un des groupes hydroxylés du motif a été éthérifiée, l'acidité de l'acide alginique partiellement carboxyméthylé qui en est issu, sera de $1 + x$ équivalents.

Par gramme, il y aura $\frac{1+x}{175+59x}$ équivalents (175 étant la masse du motif de l'acide alginique diminué d'un atome d'hydrogène, et 59 la masse du radical carboxyméthylique : $-CH_2-COOH$).

Nous avons donc :

$$\frac{1+x}{175+59x} = \frac{7{,}2}{1\,000},$$

soit $x = 0{,}45$.

Nous retrouvons sensiblement le taux de substitution prévu par l'analyse élémentaire de la fraction numéro 3, précédemment préparée, qui, rappelons-le, possédait 1,38 groupe substituant par motif. La saponification a éliminé, par motif, le groupement substituant la fonction acide de l'acide alginique. La différence entre 0,38 et 0,45 est compatible avec les erreurs de mesure, particulièrement sur la composition élémentaire.

Mais, le dosage acidimétrique direct par potentiométrie ne donne au produit que 5 meq/g. d'acidité.

Par neutralisation directe, il est donc probable que seule la fonction acide de l'acide alginique est dosée. En effet, dans ce cas, la valeur de l'acidité

$$\frac{1}{175 + (0{,}45 \times 59)} = 4{,}96 \text{ meq/g}$$

et pratiquement égale à la valeur expérimentale de 5 meq/g.

Conclusion

L'action des composés diazoïques aliphatiques sur l'acide alginique, qui a l'avantage de ne pas entraîner la dégradation de la macromolécule, permet d'aboutir, en général, à une estérification totale de la fonction acide.

Mais, il se produit toujours simultanément une éthérification partielle des fonctions alcooliques.

D'autre part, les produits obtenus n'ont pas de caractères de solubilité essentiellement différents de ceux de l'acide alginique. Seuls le diméthylformamide et le diméthylsulfoxyde exercent sur eux une action gonflante ou éventuellement dissolvante.

ACETALISATION DES FONCTIONS ALCOOLIQUES DE L'ACIDE ALGINIQUE

I. — Introduction

Notre intention a été de préparer des dérivés de l'acide alginique possédant encore la fonction acide carboxylique, c'est-à-dire, substitués uniquement sur les groupes hydroxylés.

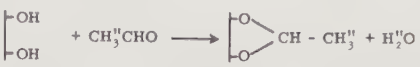
Les esters, qui entrent dans cette catégorie, et dont un assez grand nombre sont déjà connus, s'ils sont assez stables en milieu acide, sont très peu résistants à l'action des bases. Un acétate que nous avons préparé, par exemple, est déjà totalement saponifié à froid au bout de quelques minutes par une solution de soude décinormale.

Les acétals, au contraire, seraient, en principe, stables en milieu basique et plus ou moins rapidement hydrolysés en milieu acide. D'autre part, cette catégorie de composés n'a pas encore été pratiquement étudiée.

La seule réaction d'acétalisation de l'acide alginique mentionnée dans la littérature, est celle mettant en jeu l'aldéhyde formique. Quelques brevets [43, 44] mentionnent l'action du formol sur des films ou fibres alginiques, destinée à les rendre résistants aux bases.

Selon Deuel [45], étant donné que la fonction glycol du motif élémentaire de l'acide alginique a la configuration « cis », la formation des ponts méthyléniques a lieu entre les deux hydroxyles d'un motif, plutôt qu'entre deux hydroxyles appartenant à deux motifs différents. Les produits formés étant insolubles dans l'eau, il est probable qu'il se forme peu d'hémiacétal, les groupes méthylols augmentant, en général, la solubilité aqueuse.

Nous avons essayé de préparer des acétals de l'aldéhyde acétique, de façon à obtenir des dérivés alginiques possédant une chaîne aliphatique latérale pouvant éventuellement leur assurer une solubilité en milieu organique.



Les difficultés généralement rencontrées dans la préparation de ces produits sont les mêmes que celles survenant dans la préparation des esters de la fonction acide carboxylique : réactions en milieu hétérogène et danger de dégradation dans les conditions de la réaction.

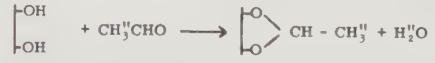
Les composés carbonylés se condensent aux alcools en présence de catalyseurs acides, en particulier, l'acide chlorhydrique. Dans ces conditions, et s'il se trouve de l'eau dans le milieu réactionnel, il est a craindre, à la fois que la macromolécule ne se dégrade, et que la réaction d'acétalisation ne soit limitée par la réaction d'hydrolyse de l'acétal, si celui-ci est particulièrement peu stable.

Il est donc nécessaire d'éviter au maximum la présence de l'eau dans le milieu réactionnel et, en particulier de s'abstenir de toutes les méthodes de prétraitement où intervient un gonflement par l'eau.

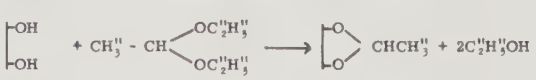
II. — Réaction de condensation de l'acétaldéhyde

Deux modes de réaction ont été essayés.

1°) Acétalisation directe à partir de l'acétaldéhyde :



2°) Transacétalisation avec l'acétal diéthylique de l'acétaldéhyde (communément appelé « acétal ») :



Dans les deux cas, le catalyseur le plus couramment employé est l'acide p-toluène sulfonique. L'acide chlorhydrique concentré a l'inconvénient d'introduire de l'eau dans le milieu réactionnel, et il a, par lui-même, une forte action dégradante.

Dans le cas où l'acide *p*-toluène sulfonique a été employé, l'analyse élémentaire qualitative a montré que le soufre est absent des composés obtenus et que l'acide n'est donc pas fixé par la macromolécule.

1°) Acétalisation directe

a) *Sans agent gonflant*

Etant donné le point d'ébullition peu élevé de l'aldéhyde acétique (21°), la réaction doit obligatoirement être conduite en tube scellé.

Deux grammes d'acide alginique soigneusement séché sous vide en présence d'anhydride phosphorique, sont mis en tube scellé avec 10 ml d'aldéhyde acétique (fraîchement préparé pas distillation du paraldéhyde en milieu acide), et environ 0,2 g d'acide *p*-toluène sulfonique comme catalyseur. Le tube est porté à 60° pendant 5 heures, puis à 80° pendant 2 heures. Le produit de la réaction est une masse gonflée de couleur brune. Le tout est précipité dans l'acétone, le solide obtenu lavé trois fois à l'acétone, puis à l'éther et séché sous vide.

Le produit est une poudre blanche, soluble dans une solution de carbonate de sodium, avec dégagement de gaz carbonique, soluble dans une solution de soude, dans le diméthylformamide (un chauffage est nécessaire pour la dissolution), partiellement soluble dans un mélange dioxanne-méthanol, insoluble dans les autres solvants organiques.

Composition élémentaire :

C % = 45,2 H % = 5,2.

Composition théorique du corps :

C % = 47,52 H % = 4,95,

soit, d'après les pourcentages en carbone, 0,62 groupe substituant par motif.

b) *Acétalisation en présence d'un agent gonflant*

L'étude des solubilités des produits déjà préparés a montré que le diméthylformamide et le dioxanne étaient les seuls solvants (ou tout au moins agents gonflants) des acétals de l'acide alginique. D'autre part, le diméthylformamide gonfle beaucoup l'acide alginique, si ces deux produits sont laissés en contact un certain temps à chaud (au bain-marie à 100°, par exemple).

Acétalisation dans le diméthylformamide. — La réaction d'une solution d'aldéhyde acétique dans le diméthylformamide sur l'acide alginique en milieu acide, conduite en tube scellé à 60°, a abouti à la formation d'une pâte visqueuse presque liquide. En même temps, il s'est produit un fort brunissement. Par précipitation dans l'acétone, un solide brun foncé, d'aspect hétérogène, est obtenu. La coloration n'est pas totalement éliminable par reprécipitation à partir d'une solution du produit dans le diméthylformamide aqueux. Des essais ont montré que la coloration est due à des produits de condensation entre diméthylformamide et aldéhyde. Etant donné le manque d'inertie chimique du diméthylformamide, les expériences dans cette voie ont été abandonnées.

Acétalisation dans le dioxanne. — Deux grammes d'acide alginique sec sont chauffés à 100° pendant deux heures en tube scellé avec une solution de 5 ml d'aldéhyde dans 10 ml de dioxanne sec et 0,2 g d'acide *p*-toluène sulfonique. Après la fin du chauffage, le solide semble partiellement dissous dans un liquide brun assez foncé. La solution n'est pas précipitable dans l'acétone, difficilement dans l'éther, en flocons fins dans l'acétate d'éthyle et le chloroforme.

Tout le produit de la réaction, solide et liquide, est précipité dans 50 ml d'acétate d'éthyle; le précipité est essoré, lavé à l'éther et séché sous vide.

La poudre brune obtenue est reprise par deux fois dans 5 ml de dioxanne.

La fraction insoluble est lavée à l'éther et séchée sous vide.

Composition élémentaire :

C % = 40,9 H % = 5,2.

D'après les pourcentages en carbone, cette fraction n'est donc pas du tout acétalisée.

La fraction contenue dans la solution dioxannique est reprécipitée par l'acétate d'éthyle, lavée à l'éther et séchée sous vide.

Composition élémentaire de la fraction soluble :

C % = 47,4 H % = 5,6.

D'après les pourcentages en carbone, la réaction aurait été, dans ce cas, pratiquement totale, en admettant la formule de l'acétal cyclique. Mais le fractionnement n'a donné qu'environ 0,4 g de ce produit totalement acétalisé, sous forme d'une poudre d'un blanc jaunâtre.

N. B. — Les acétals déjà préparés, ainsi que l'acide alginique sont solubles dans le diméthylsulfoxyde (l'acide alginique l'est uniquement à chaud). Mais des essais ont montré que l'acétalisation de l'acide alginique n'avait pas lieu dans ce solvant.

2°) Transacétalisation

Cette réaction de remplacement des radicaux alcooliques légers de l'acétal diéthylique par des radicaux plus lourds, est possible dans les mêmes conditions que celles de l'acétalisation directe.

Elle a l'avantage de ne pas libérer d'eau qui pourrait être un agent de dégradation de la macromolécule, et l'inconvénient de pouvoir donner naissance à des acétals mixtes et aussi à des alginates d'éthyle, formés à partir de l'alcool éthylique libéré au cours de la réaction de remplacement.

.) *Sans agent gonflant*

La réaction est effectuée dans les mêmes conditions que précédemment avec l'aldéhyde éthylique.

Deux grammes d'acide alginique sec, en présence de 10 ml d'acétal et environ 0,2 g d'acide *p*-toluène sulfonique sont chauffés en tube scellé à 60° pendant 5 heures, puis à 80° pendant 2 heures. Le produit réactionnel, masse gonflée de couleur brune, est précipité dans l'acétone, lavé à l'acétone et l'éther, séché sous vide.

La poudre blanche obtenue est soluble par chauffage dans le diméthylformamide et soluble en milieu basique. Par action d'une solution de carbonate de sodium, il ne se produit pas de dégagement apparent de gaz carbonique, fait explicable par une estérification plus ou moins avancée de la fonction acide carboxylique.

Composition élémentaire :

C % = 46,7 H % = 5,6

Il est impossible de tirer de ces chiffres seuls le degré d'avancement de la réaction, étant donnée la possibilité d'obtention d'acétal mixte et d'ester éthylique.

Un autre essai avec les mêmes réactifs a été effectué à 80° pendant une heure, puis à 110° pendant une demi-heure et enfin une nuit à température ambiante.

Le produit de la réaction est une masse blanchâtre gonflée dans un liquide brun jaunâtre. Il est précipité dans l'éther, lavé à l'éther et séché sous vide. La poudre ivoire clair obtenue est soluble dans le dioxanne, le diméthylformamide, l'éthanol aqueux, le tétrahydrofuranne aqueux (d'où le produit précipite par addition d'un excès d'eau), insoluble dans l'eau, soluble dans la soude, mais non dans une solution de carbonate de sodium.

Composition élémentaire :

C % = 47,6 H % = 5,7.

b) *En présence d'un agent gonflant. Réaction dans le diméthylformamide.* — Comme dans le cas de l'acétalisation directe, l'action de l'acétal en présence de diméthylformamide donne bien lieu à la formation d'un produit fortement coloré et hétérogène, difficilement purifiable.

Réaction dans le dioxanne. — Deux grammes d'acide alginique sec sont chauffés en tube scellé avec 5 ml d'acétal dans 10 ml de dioxanne, en présence de 0,2 g d'acide *p*-toluène sulfonique à 100° pendant 2 heures.

Le solide s'est presque entièrement dissous en fin de réaction. La solution brune est précipitée dans l'éther. Les flocons blancs obtenus, essorés, s'agglomèrent à l'air en une masse visqueuse gonflée de dioxanne. Cette masse est redissoute dans 5 ml de dioxanne et reprécipitée par l'eau. Le précipité, très fin, est recueilli par centrifugation et séché sous vide. La poudre ivoire clair qui résulte de ces opérations est insoluble et non gonflable dans l'eau, soluble dans la soude décinormale, le dioxanne, le diméthylformamide.

Composition élémentaire :

C % = 49,6 H % = 5,5

C'est donc dans le cas d'une réaction effectuée en présence de dioxanne que le degré d'avancement de la réaction de transacétalisation est le plus élevé. Mais le produit obtenu doit avoir une structure trop complexe pour qu'elle puisse être facilement déterminée.

Conclusion

Un produit totalement acétalisé a pu être préparé par action directe de l'aldéhyde acétique sur l'acide alginique en tube scellé, en présence de dioxanne. Mais ce produit, soluble dans le dioxanne, n'a pu être obtenu qu'avec un faible rendement ce qui prête à penser que l'acide alginique doit subir une certaine dégradation préalable, qui permet aux fractions partiellement acétalisées de passer en solution où l'acétalisation peut se compléter.

CONCLUSION GENERALE

L'acide alginique, corps d'importance industrielle, est un polyélectrolyte typique, dont les propriétés physico-chimiques ont été fort étudiées, mais dont la constitution pose encore des problèmes et dont on ne connait encore que peu de dérivés.

Afin de résoudre certains problèmes concernant sa formule de composition, nous avons essayé de déterminer si des molécules d'eau pouvaient se lier à la macromolécule alginique, dans des proportions éventuellement définies. Cette étude pouvait permettre également, dans une certaine mesure, d'éclairer certains aspects de l'hydrophilie de l'acide alginique, vraisemblablement responsable d'une de ses propriétés les plus caractéristiques, la viscosité des solutions aqueuses de ses sels de métaux alcalins.

La méthode expérimentale utilisée dans cette intention a été la « méthode des restes », dans laquelle l'hydratation est déterminée en présence de solutions aqueuses d'un troisième corps à des concentrations variables, et qui avait déjà été employée avec succès dans des études analogues. Mais l'utilisation de traceurs radioactifs a permis, dans ce travail, à la fois de parvenir à une mise en pratique beaucoup plus rapide, et d'opérer en présence de solutions bien moins concentrées que ne pouvaient le permettre les méthodes analytiques classiques. Cette modification des conditions d'hydratation a eu pour effet de mettre en évidence, dans le cas de la cellulose native, deux taux d'hydratation différents, suivant la concentration des solutions. L'un, déterminé en présence de solutions de concentrations suffisamment élevées, correspond bien à l'hydrate de cellulose antérieurement trouvé par Champetier ; l'autre correspondrait, au contraire, à une hydratation apparente, qui serait le résultat d'un phénomène d'équilibre de Donnan, lié au pouvoir échangeur de cations de la cellulose. Cet effet Donnan, qui provoque une différence de concentration à l'extérieur et à l'intérieur des fibres gonflées, peut en effet devenir prépondérant pour les plus faibles concentrations. L'examen des courbes obtenues dans le cas de la cellulose régénérée et, de façon plus marquée, dans celui de l'acide alginique, confirme cette hypothèse. La méthode des restes, ainsi

pratiquée, ne permet pas la détermination d'une hydratation définie pour l'acide alginique, mais pourrait constituer une bonne méthode d'évaluation de son taux d'eau de gonflement, ainsi que de celui de tout autre polyélectrolyte.

Par ailleurs, certaines propriétés chimiques ont été étudiées lors d'essais de préparation de deux types de dérivés : les esters et les acétals. Dans les deux cas, nous avons été gênés par deux difficultés, la grande aptitude à la dégradation et l'absence de solvants des produits alginiques.

Les esters de la fonction carboxylique de l'acide alginique ne peuvent être obtenus sans dégradation par les méthodes classiques mettant en jeu chauffage et catalyseurs acides. Une méthode utilisant le chlorure de thionyle qui a l'avantage d'éviter toute élévation de température, est également dégradante et n'a d'efficacité que pour les alcools inférieurs à l'alcool butylique. L'action des diazoïques aliphatiques, au contraire, n'est pas dégradante et a permis de préparer des alginates de méthyle, butyle et glycolate d'éthyle, par action, respectivement, du diazométhane, du diazobutane et du diazoacétate d'éthyle. Mais il est impossible d'éviter une réaction partielle des fonctions hydroxyliques, simultanément à celle de la fonction carboxylique. Ceci nous a permis d'obtenir un acide carboxyméthylalginique par saponification du produit résultant de l'action du diazoacétate d'éthyle.

L'acétalisation de l'acide alginique par l'aldéhyde acétique a été tentée, soit directement, à l'aide de l'aldéhyde lui-même, soit par transacétalisation, en partant de son acétal diéthylique. Un dérivé alginique complètement acétalisé, a été obtenu, quoiqu' avec un faible rendement, par acétalisation directe en présence de dioxanne.

Aucun des produits préparés, tant esters qu'acétals, n'a montré de caractères intéressants de solubilité dans les solvants organiques (exception faite du diméthylformamide et du diméthylsulfoxyde), si l'on exclut les cas où une forte dégradation de la macromolécule a pu intervenir.

Bibliographie

[1] E. C.C. Stanford. — *Chem. News*, 1883, **47**, 254-62.

[2] W. L. Nelson et L. H. Cretcher. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1929, **51**, 1914-22.

[3] W. L. Nelson et L. H. Cretcher. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1930, **52**, 2130-2.

[4] E. L. Hirst, J. K. N. Jones et W. O. Jones. — *Nature*, 1939, **143**, 857.

[5] E. L. Hirst, J. K. N. Jones et W. O. Jones. — *J. Chem. Soc.*, 1939, 1880-5.

[6] S. K. Chanda, E. L. Hirst, E. G. V. Percival et A. G. Ross. — *J. Chem. Soc.*, 1952, 1833-7.

[7] H. J. Lucas et W. T. Stewart. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1792-6.

[8] F. G. Fischer et H. Dorfel. — *Hoppe Seyler's Z. Physiol. Chem.*, 1955, **302**, 186-203.

[9] R. L. Whistler et K. W. Kirby. — *Hoppe Seyler's Z. Physiol. Chem.*, 1959, **314**, 46.

[10] E. L. Hirst. — Third International Seaweed Symposium, Galway, 1958.

[11] A. Haug. — *Acta Chem. Scand.*, 1959, **13**, 1250-1.

[12] E. Heen. — *Tids. Kjemi Bergvesen*, 1937, **17**, 127-9.

[13] G. Lunde, E. Heen et E. Oy. — *Kolloïd Z.*, 1938, **83**, 196-210.

[14] W. T. Astbury. — *Nature*, 1945, **155**, 667-8.

[15] K. J. Palmer et M. B. Hartzog. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1945, **67**, 1865-6.

[16] K. J. Palmer. — *J. Appl. Phys.*, 1946, **17**, 405.

[17] F. G. Donnan et R. C. Rose. — *Can. J. Res.*, 1950, **28 B**, 105-13.

[18] I. Kagawa et A. Takahashi. — *J. Chem. Soc. Japan (Ind. Chem. Sect.)*, 1953, **56**, 252-3.

[19] W. H. Cook et D. B. Smith. — *Can. J. Biochem. and Physiol.*, 1954, **32**, 227-39.

[20] S. P. Saric et R. K. Schofield. — *Proc. Roy. Soc.*, 1946, **A 185**, 431-47.

[21] H. Sobue et Y. Tabata. — *J. Chem. Soc. Japan (Ind. Chem., Sect.)*, 1953, **56**, 638-40.

[22] M. A. G. Kaye et P. W. Kent. — *J. Chem. Soc.*, 1953, 79-83.

[23] H. J. Lucas et W. T. Stewart. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1070-4.

[24] V. A. Evtushenko. — *Kolloïd Zhur.*, 1954, **16**, 255-63.

[25] V. A. Evtushenko. — *Kolloïd Zhur.*, 1954, **16**, 340-4.

[26] K. W. Kirby. — Thèse, 1958; *Diss. Abstr.*, 1958, **19**, 945.

[27] Sun'tun, V. A. Derevickaja et Z. A. Rogovin. — *Vysokomolek. Soedin.*, 1959, **1**, n° 8, 1178-81.

[28] W. Pauli et L. Sternbach. — *Kolloïd Z.*, 1938, **84**, 291-303.

[29] R. H. Mc Dowell. — *Plastics Inst. (London) Trans.* 17, n° 29, 1949, 62-74.

[30] N. Shikazono et H. Kamada. — *Repts. Govt. Chem. Ind. Res. Inst. Tokyo*, 1953, **48**, 173-6.

[31] G. Champetier. — *Ann. Chim.*, 1933, **20**, 5.

[32] J. Neel. — *Ann. Chim.*, 1957, **2**, 870-915.

[33] T. Takahashi, S. Ando, Y. Takano et Takahashi. — *J. Chem. Soc. Japan (Ind. Chem. Sect.)*, 1953, **56**, 522-4; 630-1; 688-9.

[34] A. B. Steiner et W. H. Mc Neely. — *Ind. Eng. Chem.*, 1951, **43**, 2073-7.

[35] A. B. Steiner. — U. S. P. 2 426 125, 1947; C. A. 1948, 212.

[36] A. B. Steiner et W. H. Mc Neely. — U.S.P. 2 494 911 et 912, 1950; C. A., 1950, 4496.

[37] A. B. Steiner et W. H. Mc Neely. — U.S.P. 2 463 824, 1949; C. A., 1949, 4291.

[38] J. E. Winter, W. M. Lauter et P. A. Foote. — *J. Am. Pharm. Assoc.*, 1955, **44**, 48-51.

[39] H. Deuel, G. Huber et L. Anyas-Weiss. — *Helv. Chim. Acta*, 1950, **33**, 563-7.

[40] E. F. Jansen et R. Jang. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1946, **68**, 1475-7.

[41] G. Kupryszewski et T. Sokolowska. — *Acta Biochim. Polon.*, 1957, **4**, 85-92.

[42] Silberrad. — *J. Chem. Soc.*, 1902, **81**, 600.

[43] A. A. Poulverel. — Brevet français 881 474, 1943; C. A., 1953, 5721.

[44] J. B. Speakman, N. H. Chamberlain et C. M. C. Dorkin. — B. P. 572.798, 1945; C. A., 1949, 7756.

[45] H. Deuel. — *Helv. Chim. Acta*, 1947, **30**, 1269-85.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

"Polymérisation par coordination"

Vu et approuvé :

Paris, le 2 mai 1961
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
J. PERES

Vu et permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
Jean SARRAILH

IMP. LOUIS-JEAN – GAP
Dépôt légal n° 154 – 1961